



D11

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 199 28 774 A 1

②1 Aktenzeichen: 199 28 774.0  
②2 Anmeldetag: 23. 6. 1999  
④3 Offenlegungstag: 28. 12. 2000

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 08 L 51/04  
C 08 L 25/12  
C 08 L 69/00  
C 08 L 55/02  
B 60 R 27/00  
B 29 D 9/00

DE 199 28 774 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦2 Erfinder:  
Grefenstein, Achim, Dr., 67122 Altrip, DE; Knoll,  
Manfred, 67591 Wachenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Hinterspritzte Kunststoffformteil

⑤7 Beschrieben wird ein hinterspritztes Kunststoffformteil aus einer Kunststoff-Hinterspritzfolie, die mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial mit einem Fasergehalt von 5 bis 30 Gew.-% hinterspritzt oder hintergossen ist, wobei die Folie eine Dicke von 0,5 bis 1,0 mm und das Hinterspritzmaterial eine Dicke von 1,5 bis 4,5 mm aufweist.

DE 199 28 774 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft hinterspritzte Kunststoffformteile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als oder in Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile(n).

Beim Einsatz von Kunststoffen im Außenbereich, bei dem sie der Witterung und insbesondere UV-Strahlung ausgesetzt sind, werden hohe Anforderungen an die UV- und Witterungsbeständigkeit gestellt. Insbesondere beim Einsatz in Karosserie-Außenteilen im Fahrzeugbereich werden zudem hohe Anforderungen an die weiteren mechanischen Eigenschaften, wie die Tieftemperaturzähigkeit, wie auch an die optische Qualität gestellt. Die derzeit eingesetzten Verfahren bzw. Werkstoffe erfüllen diese Bedingungen nicht immer.

Karosserieteile aus Kunststoffen werden beispielsweise decklackiert oder in Masse eingefärbt und klarlackiert. Die Decklackierung erfordert dabei eine hohe Wärmeformbeständigkeit, die nur wenige Kunststoffe erfüllen. Eine Massefärbung insbesondere mit Effektpigmenten ist kostenaufwendig und vermindert vielfach die mechanischen Eigenschaften des Substrates.

Anstelle einer Sprühlackierung können andere Beschichtungsverfahren, beispielsweise die Hinterspritztechnologie verwendet werden. Dazu werden Lackfolien durch Walzenbeschichtungs- oder Tiefdruckverfahren hergestellt und mit Trägermaterialien hinterspritzt oder hinterpreßt.

In J. H. Schut, *Plastics World*, Juli 1996, Seiten 48 bis 52 wird die Anwendung derartiger Lackfolien bei der Herstellung von Automobilteilen beschrieben. Polyvinylidenfluorid-Filme und Polyvinylfluorid-Filme werden beschrieben, die in Verbindung mit ABS als Substrate eingesetzt werden. Auch Polyvinylidenfluorid/Acrylat-Filme werden erwähnt. Auch thermoplastische Olefine können als Substrate eingesetzt werden. Als Herstellungsverfahren werden das Thermoformen, Thermoformen in Verbindung mit Spritzgießen und das Spritzgießen allein aufgeführt.

Bislang finden alle bekannten Hinterspritzfolien nur für Effekteinfärbungen und mehrfarbige Dekore Verwendung, da die Folien sehr kostspielig sind.

Außerdem sind coextrudierte Platten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und ABS als Karosseriewerkstoff bekannt. Beispielsweise sind von H. Kappacher in *Kunststoffe* 86 (1996), S. 388 bis 392 coextrudierte PMMA/ABS-Verbundplatten beschrieben. Die Karosserieteile werden dabei durch Coextrusion über eine Breitschlitzdüse zu Platten und anschließendes Thermoformen der Platten hergestellt. In manchen Anwendungen ist jedoch die Wärmealterungsbeständigkeit des ABS zu gering. Um das ABS oder ABS/PC vor dem UV-Licht zu schützen, müssen relativ dicke UV-absorbierende PMMA-Deckschichten eingesetzt werden. Zudem kann die Zähigkeit, die durch die spröde PMMA-Deckschicht vermindert ist, zu gering sein. Zudem nimmt der Oberflächenglanz bei Verstreckgraden ab 1 : 2 deutlich ab.

Ein Hinterspritzverfahren zur Herstellung eingefärbter Kunststoffformteile wird unter der Bezeichnung "Paintless Film Moulding", "PFM-System®" angeboten. Es handelt sich um eine Kooperation der BASF AG, Engel GmbH, Röhm GmbH und Senoplast GmbH & Co. KG. Eine Übersicht über coextrudierte Filme findet sich in *Kunststoffe* 89 (1999, 3, Seiten 96 bis 101).

Verbundschichtfolien sind beispielsweise in DE-A-196 51 350 beschrieben.

Beim Einsatz von thermoplastischen Kunststoffen als großflächige Karosserieaußenteile (Kotflügel, Türaußenverkleidungen etc.) wird ein duktiler, d. h. splitterfreier Bruchverhaltenszustand (auch bei tiefen Temperaturen) bei einem gleichzeitig möglichst geringen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten (CTE) gefordert. Zudem sollten die Bauteile bis zu einer Aufprallgeschwindigkeit von 5 bis 8 km/h schadensfrei bleiben (sog. Bagatellschadensgrenze). Derzeit werden in diesem Anwendungsgebiet vereinzelt Werkstoffe wie unverstärkte PBT/PC- oder PPE/PA-Blends eingesetzt. Der gegenüber Stahl ( $12 \cdot 10^{-6}$  1/K) und Aluminium ( $23 \cdot 10^{-6}$  1/K) deutlich höhere thermische Längenausdehnungskoeffizient "CTE" (über  $80 \cdot 10^{-6}$  1/K) dieser Materialien muß durch geeignete konstruktive Maßnahmen ausgeglichen werden (Veröffentlichung Hopfenspirger et. al. in *Kunststoffe* 88 (1998) 10, Seiten 1878 bis 1886). Darüber hinaus wurden ASA/PC-Blends entwickelt, welche als amorphe Werkstoffe einen etwas geringeren CTE als PBT/PC- oder PPE/PA-Blends aufweisen.

Unverstärkte Thermoplaste weisen somit gegenüber Stahl und Aluminium deutlich höhere Längenausdehnungskoeffizienten aus. Durch den Einsatz von mineralischen Füllstoffen in geringen Anteilen konnten minimal Werte von ca.  $60 \cdot 10^{-6}$  1/K erreicht werden. Höhere Füllstoffgehalte führten dagegen zu einer unakzeptablen Beeinträchtigung der Kälteschlagzähigkeit des Blends.

Mit faserverstärkten Thermoplasten ließen sich zwar Werte unter  $60 \cdot 10^{-6}$  1/K erreichen, aber aufgrund ihres spröden Bruchverhaltens konnten solche Produkte für diese Anwendung bisher keinen Einsatz finden. So zeigt ein sog. "Kopfaufpralltest" an einer Heckklappe aus einem mit 15% Glasfaser verstärkten PBT/ASA-Blend bei einer Temperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  und einer Geschwindigkeit von 32 km/h ein splitterndes Bruchverhalten, bei dem das Bauteil in mehrere große Teile zerbricht. Zudem ist die Lackierfähigkeit bei hohen Fasergehalten und/oder Faserlängen eingeschränkt. Eine Class-A-Oberfläche läßt sich nur nach Vorbehandlung erreichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von hinterspritzten Kunststoffformteilen, die nach Hinterspritzen Class-A-"lackierte" Bauteile ergeben, die ein vorteilhaftes Bruchverhalten zeigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein hinterspritztes Kunststoffformteil aus einer Kunststoff-Hinterspritzfolie, die mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial mit einem Fasergehalt von 5 bis 30 Gew.-% hinterspritzt oder hintergossen ist, wobei vorzugsweise die Folie eine Dicke von 0,5 bis 1,0 mm und das Hinterspritzmaterial eine Dicke von 1,5 bis 4,5 mm aufweist.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die Oberfläche der erhaltenen hinterspritzten Kunststoffformteile nicht durch die Verwendung von faserverstärkten Produkten beeinträchtigt wird. Zudem wurde festgestellt, daß das Bruchverhalten der faserverstärkten Werkstoffe durch die Hinterspritzfolie stark positiv beeinflusst wird.

Insbesondere die Kombination von glasfaserverstärkten Thermoplasten als Hinterspritzmaterial mit einer Folie aus unverstärkten Thermoplasten ermöglicht erstmals die Herstellung von Class-A-Bauteilen, die ohne Lackierung hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffformteile weisen eine gegenüber den bekannten Formkörpern verbesserte Durch-

stoßarbeit und/oder Kältezähigkeit, bei gleichzeitig sehr geringer thermischer Längenausdehnung auf. Sie sind insbesondere für den Außeneinsatz geeignet, wo sie durch die Folie vor UV-Strahlung und Witterungseinflüssen geschützt sind. Insbesondere kommt die Verwendung im Fahrzeugbereich in Betracht.

Die einzelnen Schichten bzw. Komponenten der hinterspritzten Formteile oder Hinterspritzfolien werden nachstehend beschrieben.

#### Schicht (1')

Schicht (1') ist aus den nachstehenden Komponenten A und B und gegebenenfalls C, die insgesamt 100 Gew.-% ergeben, aufgebaut.

Komponente A ist ein Ppropfcopolymerisat aus

a1 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 80 Gew.-%, insbesondere 55 bis 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Ppropfundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,

a2 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, einer Ppropfauflage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

a21 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols als Komponente A21 und

a22 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

Die Ppropfauflage A2 besteht dabei aus mindestens einer Ppropfhülle, wobei das Ppropfcopolymerisat A insgesamt eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 1000 nm aufweist.

Komponente A1 besteht dabei aus den Monomeren

a11 80 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 99,9 Gew.-%, mindestens eines C<sub>1-8</sub>-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente A11,

a12 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50 bis 800 nm, vorzugsweise 50 bis 600 nm.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal, wobei 60 bis 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 200 nm und 10 bis 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 400 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

Als mittlere Teilchengröße beziehungsweise Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782-796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d<sub>50</sub>-Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem dem d<sub>50</sub>-Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d<sub>50</sub>-Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d<sub>50</sub>-Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d<sub>10</sub>- und d<sub>90</sub>-Werte herangezogen. Der d<sub>10</sub>- bzw. d<sub>90</sub>-Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d<sub>50</sub>-Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 beziehungsweise 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C<sub>1-8</sub>-Alkylacrylaten, vorzugsweise C<sub>4-8</sub>-Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird. Diese Alkylacrylat-Kautschuke können bis zu 30 Gew.-% harte Polymere bildende Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

Die Acrylatkautschuke enthalten weiterhin 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, an vernetzend wirkenden, polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmonomere). Beispiele hierfür sind Monomere, die 2 oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten, die vorzugsweise nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind.

Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenyacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-C 12 60 135).

Bei der Komponente A handelt es sich um ein Ppropfcopolymerisat. Die Ppropfcopolymerisate A haben dabei eine mittlere Teilchengröße d<sub>50</sub> von 50 bis 1000 nm, bevorzugt von 50 bis 800 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 600 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Ppropfundlage A1 dieser Komponente A Teil-

chengrößen von 50 bis 350 nm, bevorzugt von 50 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 250 nm verwendet.

Das Pfpfocopolymerisat A ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, das heißt ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pfpfokern) A1 und einer oder – bevorzugt – mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pfpfauflage), den sogenannten Pfpfstufen oder Pfpfhüllen.

Durch einfache Pfpfung oder mehrfache schrittweise Pfpfung können eine oder mehrere Pfpfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede Pfpfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfpfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgepfropft werden (s. z. B. EP-A 230 282, DE-AS 36 01 419, EP-A 269 861).

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A aus einem mehrstufig aufgebauten Pfpfocopolymerisat, wobei die Pfpfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  oberhalb von 30°C vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient unter anderem dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit dem Thermoplasten B zu erzielen.

Pfpfocopolymerisate A werden hergestellt beispielsweise durch Pfpfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pfpfgrundlagen bzw. Pfpfokernmaterialien A1.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Pfpfgrundlage A1 aus 15 bis 99 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1 bis 5 Gew.-% Vernetzer und 0 bis 49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

Geeignete Monomere zur Bildung der Pfpfauflage A2 sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, (Meth)acrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfpfgrundlage A1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfpfauflage A2 aus mindestens einer Pfpfhülle und die äußerste Pfpfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der Pfpfauflage A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

Geeignete Herstellverfahren für Pfpfocopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfpfocopolymerisate A durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C bis 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

Der Aufbau der Pfpfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A 32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 bis 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C 12 60 135 und DE-A 28 26 925, beziehungsweise Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-A 28 26 925 und US-A 5 196 480.

Gemäß dem in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pfpfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das mehrfunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, gegebenenfalls zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wässriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfpfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfpfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtszugreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureesterpolymerisats einen  $d_{50}$ -Wert im Bereich von etwa 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 50 bis 600 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 500 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

Zur Herstellung des Pfpfopolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pfpfocopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pfpfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pfpfocopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfpfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupfropfende Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen

oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pffropfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, daß ein Pffropfgrad von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pffropfcopolymerisat A resultiert. Da die Pffropfausbeute bei der Pffropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomergemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pffropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pffropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pffropfausbeute bei der Pffropfcopolymerisation und somit des Pffropfgrades des fertigen Pffropfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise unter anderem durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pffropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pffropfcopolymerisat, an freiem, ungepffropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pffropfcopolymerisats A in dem bei der Pffropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

Bei der Herstellung der Pffropfcopolymerisate A nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, daß in den Pffropfcopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

Vor allem die Komponente A aus Pffropfgrundlage und Pffropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepaßt werden, insbesondere in bezug auf die Teilchengröße.

Die Pffropfcopolymerisate A enthalten im allgemeinen 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 80 und besonders bevorzugt 55 bis 65 Gew.-% Pffropfgrundlage A1 und 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45, besonders bevorzugt 35 bis 45 Gew.-% der Pffropfauflage A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pffropfcopolymerisat.

## KOMPONENTE B

Komponente B ist ein Copolymerisat aus

b1 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols als Komponente B1,

b2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 80.

Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat, wie es vorstehend als Pffropfauflage A2 beschrieben ist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Copolymerisat von Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Pffropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gepffropften Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Pffropfcopolymerisation für die Herstellung des Pffropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pffropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pffropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen. Die Komponente B kann jedoch auch nur aus einem einzigen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat bestehen, wenn bei den Pffropfcopolymerisationen zur Herstellung der Komponente A als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B von dem gleichen Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril ausgegangen wird.

Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder  $\alpha$ -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente B hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

Das Mischen der Komponenten A und B und gegebenenfalls C, kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wäßrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wäßriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pffropfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pffropfcopolymerisate erfolgt.



In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (1) neben den Komponenten A und B zusätzliche Komponenten C, sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, wie im folgenden beschrieben.

## KOMPONENTE C

Geeignete Polycarbonate C sind an sich bekannt. Sie haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert  $M_w$ , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z. B. entsprechend den Verfahren der DE-B-13 00 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-14 95 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich.

Bervorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen – wie auch im folgenden – als Bisphenol A bezeichnet.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

Es können auch Copolycarbonate gemäß der US 3,737,409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert  $M_w$ , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, daß die Polycarbonate C relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als 0,04.

Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen als Komponente C in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, vor.

Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Reißbeständigkeit der Platten, Folien und Formkörper.

Die erfindungsgemäß verwendete Komponente (1') kann ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfropfcopolymerisate oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Effektfarbmittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E beziehungsweise analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole wie Tinuvirin®P (UV-Absorber 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol der CIBA) und andere Verbindungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%.

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 bis 5 Gew.-%. Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, Effektfarbmittel, wie Titandioxid, Ruß, Eisenoxide, Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene, Anthrachinone, Aluminiumfäbber sind ebenfalls verwendbar.

Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet.

Die Herstellung der Komponente (1') kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten erfolgen. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, zum Beispiel Toluol.

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Bindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der zum Beispiel trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen von 180 bis 400°C, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

Dabei können die Komponenten gemeinsam oder getrennt/nacheinander eindosiert werden.

Die Schicht (1') kann auch aus ABS, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenterephthalat, Polyamid, Polyetherimid (PEI), Polyetherketon (PEK), Polyphenylensulfid (PPS), Polyphenylenether oder Blends aufgebaut sein. Die einzelnen Werkstoffe sind dabei bekannt, beispielsweise aus H. Domininghaus. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag, Düsseldorf (1992). Vorzugsweise enthält die Substratschicht eine Formmasse der Komponente (1), ABS, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyamid oder Blends davon. Sie kann auch aus diesen Polymeren im wesentlichen oder vollständig bestehen. Besonders bevorzugt enthält die Substratschicht (1') eine Formmasse der Komponente (1), ABS, Polycarbonat oder Polybutylenterephthalat, insbesondere eine Formmasse der Komponente (1). Sie kann auch im wesentlichen oder vollständig aus diesen Polymeren bestehen.

Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise 100 bis 1000 µm, insbesondere 200 bis 500 µm.

#### Schicht (2')

Schicht (2') ist eine Farbträger- bzw. Zwischenschicht, die aus schlagzähem PMMA, Polycarbonat oder der vorstehend beschriebenen Komponente (1) aufgebaut ist, die kein Polycarbonat enthält, sofern die Substratschicht (1) Polycarbonat enthält. Weisen sowohl Substratschicht als auch Zwischenschicht entweder Polycarbonat auf oder sind polycarbonatfrei, so liegt ein Zweischichtaufbau vor.

Schlagzähes PMMA (High Impact PMMA: HI-PMMA) ist ein Polymethylmethacrylat, das durch geeignete Zusätze schlagzäh ausgerüstet ist. Geeignete schlagzähmodifizierte PMMA sind beispielsweise beschrieben von M. Sticker, T. Rhein in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Vol. A21, Seiten 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, und H. Domininghaus. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992. Die Zwischenschicht (2) oder die Schicht (2') kann Effektfarbmittel enthalten. Dies sind beispielsweise Farbstoffe, Metallflocken oder Pigmente. Dabei können die Farbstoffe oder Pigmente organische oder anorganische Verbindungen sein.

Die Verbundschichtfolien können auch (2'') eine Zwischenschicht aus Polymethylmethacrylat, schlagzähem Polymethylmethacrylat, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Styrol/Acrylnitril-Copolymeren, Polyamid, Polyethersulfon oder Polysulfon, die Effektfarbmittel enthält,

mit einer Schichtdicke von 50 bis 400, vorzugsweise 100 bis 300 µm, aufweisen.

#### Schicht (3)

Schicht (3) der Hinterspritzfolien kann eine Deckschicht aus PMMA sein. Das verwendete PMMA hat vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 40.000 bis 100.000. Beispiele geeigneter PMMA-Formmassen sind Lucryl® G88 bzw. G87 der Resart/BASF, sowie die in der EP-A2-0 225 500 beschriebenen Massen.

Die Schichtdicke der vorstehenden Hinterspritzfolien beträgt vorzugsweise 100 µm bis 0,5 mm.

Die transparente Deckschicht (3') kann anstelle von Polymethylmethacrylat schlagzähem Polymethylmethacrylat, PVDF, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat oder Styrol/Acrylnitril-Copolymere enthalten. Insbesondere enthält sie Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat, speziell Polymethylmethacrylat oder schlagzähes Polymethylmethacrylat, PVDF. Sie kann auch im wesentlichen oder vollständig aus diesen Polymeren bestehen. Die Polymere werden so gewählt, daß sie zu einer transparenten Deckschicht führen.

Eine Haftschrift aus einem Haftvermittler mit einer Schichtdicke von 5 bis 100 µm kann sich an der äußeren Fläche der Substratschicht befinden. Der Haftvermittler dient dazu, eine feste Verbindung mit einem gewählten Substrat herzustellen, das unter der Substratschicht zu liegen kommt (beispielsweise durch Hinterspritzen). Die Haftschrift wird dann verwendet, wenn die Haftung dieses weiteren Substrats an der Substratschicht unzureichend ist (beispielsweise bei Polyolefinsubstraten). Als Haftvermittler wird dabei ein üblicherweise für diese Materialkombination verwendeter Haftvermittler eingesetzt. Beispiele geeigneter Haftvermittler sind:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere zur Kopplung an Polyethylen und Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polypropylene zur Kopplung an Polypropylen. In beiden Fällen wird die Haftung durch das Einbringen polarer Gruppen in die unpolaren Polyolefine erreicht.

Hinterspritzfolien aus einer Substratschicht (1'), gegebenenfalls einer Zwischenschicht (2'), einer Deckschicht (3') und gegebenenfalls einer Haftschrift (0) weisen vorzugsweise die folgenden Schichtdicken auf:

Substratschicht (1') 90 bis 990 µm; Zwischenschicht (2'') 50 bis 400 µm; Deckschicht (3') 10 bis 100 µm; Haftschrift (0) 5 bis 100 µm. Die Gesamtdicke der Verbundschichtfolie beträgt dabei 100 bis 1000 µm, vorzugsweise 200 bis 800 µm.

Die Dreischichtfolie kann beispielsweise aus einer Verbundschichtfolie mit 2 Schichten (2') und (3') hergestellt werden, indem sie mit einer Substratschicht (1') versehen wird. Die Herstellung kann nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren erfolgen. Dazu ist es vorteilhaft, daß das Größenverhältnis der MFI-Werte (melt flow index: Schmelzflußindex) der einzelnen Komponenten der Verbundschichtfolien maximal 3 : 1, besonders bevorzugt maximal 2 : 1 beträgt. Somit beträgt der größte MFI-Wert einer der Komponenten (0), (1'), (2'), (3') sofern sie in den jeweiligen Verbundschichtfolien vorliegen, maximal das Dreifache, besonders bevorzugt maximal das Zweifache des niedrigsten MFI-Wertes. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Fließverhalten aller in den Verbundschichtplatten oder -folien verwendeten Komponenten sichergestellt. Dieses aufeinander abgestimmten Fließverhalten ist insbesondere vorteilhaft bei den nachstehend beschriebenen Herstellungsverfahren.

#### Herstellverfahren der Hinterspritzfolien

Die Hinterspritzfolien können durch Adapter- oder Düsencoextrusion der Komponenten hergestellt werden, wobei vorzugsweise der gesamte Verbund in einem einstufigen Prozeß hergestellt wird. Die Düsencoextrusion, insbesondere unter Nutzung der "Membrandüsenttechnologie" hat dabei den Vorteil, eine höhere Orientierung der Metallfitter und da-

mit das Erscheinungsbild eines Metalllackes zu ermöglichen.

Die einzelnen Komponenten werden in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Verbundschichtplatten oder -folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in

der EP-A2-0 225 500 erläutert.

Zudem können sie nach dem Adaptercoextrusionsverfahren hergestellt werden, wie es im Tagungsband der Fachtagung Extrusionstechnik "Coextrusion von Folien", 8./9. Oktober 1996, VDI-Verlag Düsseldorf, insbesondere Beitrag von Dr. Netze beschrieben ist. Dieses wirtschaftliche Verfahren kommt bei den meisten Coextrusionsanwendungen zum Einsatz.

Weiterhin können die Hinterspritzfolien durch Aufeinanderkaschieren von Folien oder Platten der Komponenten in einem beheizbaren Spalt hergestellt werden. Dabei werden zunächst Folien der einzelnen Komponenten hergestellt. Dies kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Sodann wird die gewünschte Schichtfolge durch entsprechendes Übereinanderlegen der Folien hergestellt, worauf diese durch einen beheizbaren Walzenspalt geführt werden und unter Druck- und Wärmeeinwirkung zu einer Verbundschichtplatte oder -folie verbunden werden.

Insbesondere beim Adaptercoextrusionsverfahren ist eine Abstimmung der Fließeigenschaften der einzelnen Komponenten vorteilhaft für die Ausbildung gleichmäßiger Schichten.

Die Herstellung von Formteilen, insbesondere Kraftfahrzeugteilen wie Kotflügeln, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoilern und Außenspiegeln, aus den Hinterspritzfolien kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise können Verbundschichtplatten mit dem Dreischichtaufbau aus Substratschicht, Zwischenschicht und Deckschicht bzw. dem Zweischichtaufbau aus Substratschicht und Deckschicht durch Thermoformen verarbeitet werden. Dabei können sowohl Positiv- wie auch Negativ-Thermoformverfahren eingesetzt werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten werden dabei im Thermoformverfahren verstreckt. Da der Glanzbeziehungsweise die Oberflächenqualität der erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten bei hohen Verstreckungsverhältnissen, beispielsweise bis zu 1 : 5 nicht mit der Verstreckung abnimmt, sind die Thermoformverfahren nahezu keinen für die Praxis relevanten Beschränkungen in bezug auf die mögliche Verstreckung ausgesetzt.

Aus den Hinterspritzfolien können Formkörper hergestellt werden durch Hinterspritzen oder Hintergießen der Verbundschichtfolien mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial, insbesondere mit Komponente (1'), vorzugsweise ABS, PBT, PC/ASA, PC/PBT, PBT/ASA oder auch PP oder PE (bei Verwendung einer Haftschrift), wobei die Hinterspritzfolie vorher thermogeformt werden kann.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung durch Herstellen der Hinterspritzfolie durch Adapter- oder Düsencoextrusion der jeweiligen Komponenten (1') und/oder (2') und/oder (3'), wobei der gesamte Verbund in einem einstufigen Prozeß hergestellt wird,

Thermoformen der Hinterspritzfolie in einem Formwerkzeug, und

Hinterspritzen oder Hintergießen der Hinterspritzfolie mit dem faserverstärkten Kunststoffmaterial, wobei die Fasern direkt während der Verarbeitung zudosiert werden, so daß ihre Länge im Bauteil > 1 mm beträgt.

Das faserverstärkte Kunststoffmaterial enthält Fasern in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%. Die Fasern können dabei Naturfasern wie Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Ramie oder Carnaf sein, oder bevorzugt Kohlenstofffasern oder Glasfasern.

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 µm. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 bis 15 mm, vorzugsweise 5 bis 10 mm, eingesetzt werden, welche der Verarbeitungsmaschine direkt zudosiert werden.

Im Spritzgießverfahren werden Granulate mit einer geringeren Faserlänge von unter 1 mm eingesetzt.

Die Formteile stammen aus dem Kraftfahrzeugbereich, insbesondere sind sie Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile. Sie können dabei kleinere Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile, wie Spiegel oder Verblendungen sein, sie können jedoch auch großflächige Karosserieaußenteile sein, beispielsweise Kotflügel, Hauben, Abdeckungen, Türen und so weiter. Es kann sich auch um Stoßstangen beziehungsweise Stoßfänger handeln. Dabei kann insbesondere das Hinterspritzen mit Polyurethan beispielsweise zu Stoßstangen bzw. Stoßfängern führen, die sehr gute Stoßdämpfungseigenschaften aufweisen.

Die Formteile sind allgemein im gesamten Kraftfahrzeugbereich verwendbar.

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen, insbesondere gegenüber Formkörpern, in denen eine unverstärkte ABS-Substratschicht verwendet wird, die nachstehenden Vorteile auf:

- geringer Zähigkeitseinfluß durch die harte und spröde der PMMA-Deckschicht bei Verwendung der erfindungsgemäßen Substratschicht (Komponente 1) insbesondere die Verwendung von faserverstärktem Hinterspritzmaterial.
- erhöhte Kratzfestigkeit der PMMA-Schicht, die auch durch die unterhalb der Deckschicht liegende Substratschicht beeinflußt wird.
- effektive Verhinderung der Bildung von Rissen in der PMMA-Deckschicht durch schlagzähe Zwischenschicht und/oder schlagzähe Substratschicht
- es können dünnere PMMA-Deckschichten eingesetzt werden, ohne daß die Substratschicht ihre UV Beständigkeit einbüßt
- die Formkörper weisen sehr gute Eigenschaften in bezug auf Kältezähigkeit, Bruchdehnung, Oberflächenglanz auf
- die Verbundschichtplatten oder -folien können tiefgezogen werden, wobei der Glanz selbst bei hohen Verstreckgraden gleichbleibt (insbesondere im Positivthermoformverfahren)
- kostengünstige Einfärbungen sind durch Einfärben der dünnen Zwischenschicht möglich
- Tiefenwirkung (Flop-Effekt) in der Zwischenschicht, insbesondere aus HI-PMMA oder Polycarbonat ist realisierbar
- kostengünstige Herstellung im Adapter-Coextrusionsverfahren ist insbesondere bei Auswahl von Komponenten



mit ähnlichen Fließeigenschaften möglich

- auch hochviskose und kratzfeste PMMA-Typen können zusammen mit hochviskosen anderen Komponenten co-extrudiert werden
- Formkörper, die in der Substratschicht Polycarbonate enthalten, sind sehr wärmeformbeständig und besonders schlagzäh
- keine Verwendung von Lösungsmitteln bei der Farbgebung mit den Verbundschichtfolien.

Die Oberfläche der erfindungsgemäßen Formteile wird durch Verwendung von faserverstärkten Produkten nicht beeinträchtigt. Es konnte beispielsweise gezeigt werden, daß auch im sogenannten "LVT Preßverfahren" hergestellte langglasfaserverstärkte Produkte aus beispielsweise ASA/PC-Blends (Fasrlänge im Bauteil etwa 5 mm) eine einwandfreie Oberfläche aufweisen. Auf der nicht folienbeschichteten Seite sind dagegen die Fasern deutlich zu erkennen.

Bei mechanischen Untersuchungen (Kopfaufpralltests) an hinterspritzten Heckklappen, die mit kurzglaserverstärktem PBT/ASA und langfaserverstärktem ASA/PC im Strangablegeverfahren hergestellt wurden, wurde festgestellt, daß das Bruchverhalten der faserverstärkten Werkstoffe durch die Folie stark positiv beeinflusst wird. Die Kombination von langfaserverstärkten Thermoplasten als Hinterspritzmaterial (Dicke bevorzugt 2 bis 3 mm) mit einer Hinterspritzfolie aus unverstärkten Thermoplasten (Dicke vorzugsweise 0,5 bis 1,5 mm) ermöglicht die Herstellung von Class-A-Bauteilen, die ohne Lackierung hergestellt werden und die ein E-Modul von über 5000 N/mm<sup>2</sup>, eine thermische Längenausdehnung unter 60 10<sup>-6</sup> 1/K und ein in weiten Bereichen splitterfreies Bruchbild zeigen. Das Bruchbild nach Kopfaufpralltest bei -30°C ist sogar günstiger als bei Verwendung eines unverstärkten Thermoplasten.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Als Hinterspritzfolie kam ein Dreischichtverbund aus HI-PMMA/HI-PMMA gefärbt/ASA/PC gefärbt, 1 mm dick zum Einsatz. Zudem wurden ASA/PC-Blends bzw. PBT/ASA-Blends als Hinterspritzmaterial eingesetzt.

Der ASA/PC-Blend wies folgende Zusammensetzung auf:

60% PC, 30% Komponente (1)

10% Zuschlagstoffe

Der PBT/ASA-Blend wies folgende Zusammensetzung auf

50% PBT, 30% Komponente (1)

15% Glasfaser (< 1 mm),

5% Zuschlagstoffe

Es wurde Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 eingesetzt.

Als Glasfasern wurden Schnittglasfasern mit einem Durchmesser von 15 µm und einer Länge von 12 mm verwendet, die dem ASA/PC direkt beigemischt wurden.

Es wurden sowohl die Bagatellschadensgrenze (kein Schaden erkennbar) sowie das Bruchverhalten bei einer Auftreffgeschwindigkeit von 32 km/h ermittelt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Hinterspritzmaterial	Bagatellschadensgrenze [km/h] bei 23°C / -30°C	Bruchverhalten bei 32 km/h und 23°C / -30°C
ASA/PC, unverstärkt	24,8 / 13,1	Weißbruch an Folie/Splitterbruch mit zwei großen Bruchstücken
ASA/PC, 15 % langglasfaserverstärkt	jeweils ≥ 32,8	? / kein Versagen
PBT/ASA, 15 % GF ohne Folie	5,2 / 2,5	Riß entlang Griff/Splitterbruch mit drei großen Bruchstücken
PBT/ASA, 15 % GF	13,1 / 10,4	Riß entlang Griff / kleinere Splitter im Auftreffbereich

Als Hinterspritzfolie wurde eine dreischichtige Folie eingesetzt. Die Substratschicht mit einer Dicke von 800 µm war aus ASA/PC aufgebaut. Als mittlere Farbschicht kam eine eingefärbte 100 µm dicke Schicht aus schlagzähem PMMA zum Einsatz. Als Deckschicht kam eine 100 µm dicke Schicht aus schlagzähem PPA zum Einsatz. Die Gesamtdicke des hinterspritzten Formteils betrug 3,2 mm.

1. Hinterspritztes Kunststoffformteil aus einer Kunststoff-Hinterspritzfolie, die mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial mit einem Fasergehalt von 5 bis 30 Gew.-% hinterspritzt oder hintergossen ist, wobei die Folie eine Dicke von 0,5 bis 1,0 mm und das Hinterspritzmaterial eine Dicke von 1,5 bis 4,5 mm aufweist.
2. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hinterspritzfolie eine Verbundschichtfolie ist, die in dieser Reihenfolge umfaßt:

(1') eine Substratschicht,  
enthaltend eine ASA-Formmasse aus den Komponenten A und B, und gegebenenfalls C, deren Gesamtmenge 100 Gew.-% ergibt,

a 1 bis 99 Gew.-% eines Pfcopolymerisats aus

a1 1 bis 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfcopolymerisatgrundlage A1 aus den Monomeren a11 80 bis 99,99 Gew.-%, mindestens eines C1-18-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A11,

a12 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12,

a2 1 bis 99 Gew.-% einer Pfcopolymerisatgrundlage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

a21 40 bis 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente A21 und

a22 bis 60 Gew.-% Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente A22,

wobei die Pfcopolymerisatgrundlage A2 aus mindestens einer Pfcopolymerisathülle besteht und das Pfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 1000 nm hat,

als Komponente A,

b 1 bis 99 Gew.-% eines Copolymerisats aus

b1 40 bis 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente B1,

b2 bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2,

als Komponente B,

c 0 bis 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C,

oder eine Substratschicht aus

ABS, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyamid, Polyetherimid, Polyetherketon, Polyphenylensulfid, Polyphenylenether oder Blends davon,

(2') gegebenenfalls eine Zwischenschicht aus Polymethylmethacrylat, schlagzähem Polymethylmethacrylat, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Styrol/Acrylnitril-Copolymeren, Polyamid, Polyethersulfon oder Polysulfon, die Effektfarbstoffe enthalten kann mit einer Schichtdicke von 50 bis 400 µm,

(3') eine transparente Deckschicht, enthaltend Polymethylmethacrylat, schlagzähem Polymethylmethacrylat, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Styrol/Acrylnitril-Copolymere, Polyamid, Polyethersulfon oder Polysulfon, mit einer Schichtdicke von 10 bis 100 µm.

3. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das faserverstärkte Kunststoffmaterial ein Material ist, wie es in Anspruch 2 für die Substratschicht (1') definiert ist.

4. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern im Kunststoffmaterial Glasfasern sind.

5. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffhinterspritzfolie eine Zwischenschicht (2') aus PMMA oder schlagzähem PMMA aufweist, die Effektfarbstoffe enthält, und die transparente Deckschicht (3') aus PMMA oder schlagzähem PMMA aufgebaut ist.

6. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das faserverstärkte Kunststoffmaterial ein Blend aus Polycarbonat oder Polybutylenterephthalat (PBT) mit einer ASA-Formmasse ist, oder eine ABS- oder PBT-Formmasse.

7. Verfahren zur Herstellung von hinterspritzten Kunststoffformteilen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Herstellen der Hinterspritzfolie durch Adapter- oder Düsencoextrusion der jeweiligen Komponenten (1') und/oder (2') und/oder (3'), wobei der gesamte Verbund in einem einstufigen Prozeß hergestellt wird, Thermoformen der Hinterspritzfolie in einem Formwerkzeug, und

Hinterspritzen oder Hintergießen der Hinterspritzfolie mit dem faserverstärkten Kunststoffmaterial, wobei die Fasern direkt während der Verarbeitung zudosiert werden, so daß ihre Länge im Bauteil > 1 mm beträgt.

8. Verwendung von hinterspritzten Kunststoffformteilen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als oder in Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile(n).